

ROC Patent No. 050104

ROC Patent Application No. 7910938

Directed to cleaning

compositions containing

cyclomethicone for use

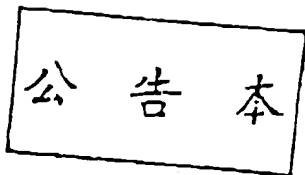
in the manufacture of

metal products, coating

products, electronic products,

semiconductors and the

like



明 細 書

715237

洗浄組成物

ROC 050104

ROC 7910938

(Taiwan)

技術分野

本発明は、フロン系等の有機溶剤系洗浄剤に代る洗浄用組成物に関する。

背景技術

金属部品、メッキ部品、塗装部品、電子部品、半導体部品等の各種部品の製造工程においては、フロン113 に代表されるフロン系溶剤や、トリクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、四塩化炭素等の有機溶剤が油污れ等を除去するための洗浄剤として幅広く使用されている。

また、上記したような有機溶剤系洗浄剤は、各種部品の水洗後の水切り洗浄剤としても用いられている。これは、被洗浄物に付着した水分を直接乾燥しようとした場合に生じる、高温(100℃以上)にしなければならない(エネルギーロス大)、乾燥に時間がかかることによって生産効率が低下する、高温にすることによって被洗浄物の変形する恐れがある(許容値以上の熱膨脹)、冷却や熱遮蔽のスペースを必要とし洗浄装置の設置面積が増大する等の問題を回避することができるためである。

なお、ここで言う水切り洗浄剤とは、水洗した後の被洗浄物を浸漬ないしはシャワーリンスすることによって、被洗浄物に付着した水分と置換(水置換)した後、室温ないしは60℃以下の温風で揮散させることで、被洗浄物を乾燥させ得る洗浄剤のことである。

しかし、最近、フロンの放出がオゾン層の破壊に繋がり、人体や生物系に深刻な影響を与えることが明らかとなってきたことから、オゾン破壊係数の高いフロン12やフロン113等は世界的な規模で段階的に使用を削減し、将来的には全廃の方向に進んでいる。また、

トリクロロエチレンやテトラクロロエチレン等の塩素系有機溶剤も、土壌や地下水等の汚染を引起す等の環境問題にからんで、使用規制が強化させる方向に進んでいる。

このような状況下にあって、現状のフロン系溶剤よりオゾン破壊係数の低いフロン系物質が開発されつつあり、既に工業的生産が一部で進められているが、これらとてもオゾン層の破壊が皆無ではないことから、好ましい代替洗浄剤とは目されていない。

そこで、上述したような有機溶剤系による洗浄剤の代替品として、環境破壊や環境汚染を引起すことがない、界面活性剤を用いた水系の洗浄剤が見直され始めている。しかし、単に界面活性剤だけによる洗浄剤では浸透力が弱く、例えば部品細部へ侵入した汚れや中粘度から高粘度のこびりついた油汚れに対しては十分な洗浄力を発揮することができないという問題がある。

また、シリコーン系化合物を編織物の汚れ除去に使用することが特公昭63-50463号公報に記載されている。これによれば、Si数が

4～6の環状シロキサンを洗浄用溶剤中に有効な量含有する液状洗浄組成物を用いて、編織物のクリーニングを行う方法が開示されている。しかし、上述したシリコーン系化合物を含む液状洗浄組成物は、編織物を洗浄対象としているため、一般的な工業製品の洗浄はまるで考慮されていないと共に、環状シロキサン単独あるいは環状シロキサンと有機溶剤との混合系であるため、水を使用する系に対する洗浄も考慮されていない。しかも、このような系は当然ながら、水に対する分散性が極めて悪く、界面活性物質を併用しても均質に混合しにくく、直ちに相分離を起こしてしまうため、到底水系洗浄剤として使用に耐えうるものではない。

また、特開昭53-56203号公報には、エアゾール型水性クリーニング組成物として、水溶性洗浄組成物に分子当たり2～3個のケイ素原子を有する鎖状ポリジメチルシロキサンを配合することが記載されているが、その配合量はあくまでも0.02～0.1重量%程度と限定さ

れているため、水系の洗浄組成物の洗浄力を十分に高めるような効果は示していない。

このようなことから、環境問題を引起こすことがなく、かつ十分な洗浄能力を有すると共に、洗浄剤として十分に機能しうる程度の安定性を有した水系洗浄剤が強く望まれている。

一方、上述したような有機溶剤の水切り洗浄剤としての代替品としては、イソプロピルアルコールのような低級アルコールの使用が検討されている。しかし、上記イソプロピルアルコールは、引火点が11.7℃と室温より低く、通常の使用条件下では常に火災の危険が伴うという欠点がある。さらに、イソプロピルアルコールは水との相溶性が高く、初期の水切り性能は保持されても、連続して使用する場合には溶解した水の再付着が起こるため、経時的な水切り性能の低下は免れない。このような水を含んだイソプロピルアルコールから水を除去して再使用するための精製には、多大な設備の投資を必要とする。さらに、イソプロピルアルコールは人体に対する毒性も高く、この面での使用規制が進行しているのが現状である。

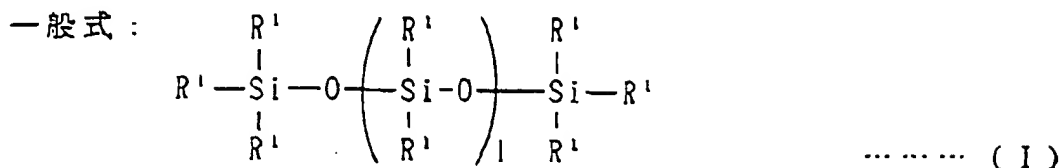
また、室温を超えるような引火点を持つ炭化水素、高級アルコールを使用する場合は、水の除去は幾分容易ではあるが、これら自身の揮発性が低く、例えば60℃以下といった低温での乾燥が困難であるため、水切り洗浄剤として使用し得るものではない。

したがって本発明の目的は、フロン系のような有機溶剤系洗浄剤に匹敵する洗浄能力を有し、かつ水系としての安定性等に優れた環境破壊や環境汚染を引起こすことがない水系の洗浄組成物を提供することにある。

また本発明の他の目的は、有機溶剤系水切り洗浄剤に匹敵する水置換性と乾燥性とを有するとともに、発火性のような危険性がほとんどなく、かつ環境破壊を引き起こすことがない水切り用の洗浄組成物を提供することにある。

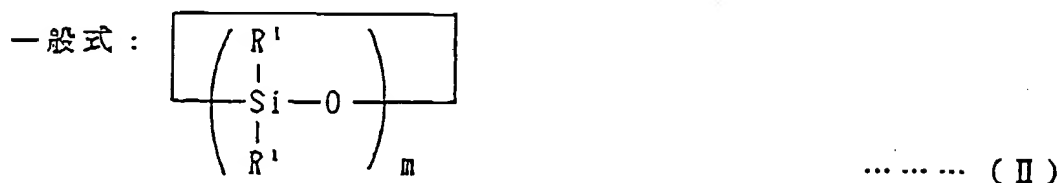
発明の開示

すなわち本発明の洗浄組成物は、



(式中、 R^1 は同一または相異なる置換または非置換の 1 価の有機基、 l は 0～5 の整数を示す)

で表される直鎖状ポリオルガノシロキサン
および



(式中、 R^1 は同一または相異なる置換または非置換の 1 価の有機基、 m は 3～7 の整数を示す)

で表される環状ポリオルガノシロキサンから選ばれた少なくとも 1 種の低分子量ポリオルガノシロキサンを含有することを特徴とするものである。

このような低分子量ポリオルガノシロキサンは、汚れに対して強力な浸透力を発揮すると共に、これら単独で水との良好な置換性を示すものであり、本発明における特徴的な成分である。上記 (I) 式および (II) 式中の R^1 は、置換または非置換の 1 価の有機基であり、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基やフェニル基のような 1 価の非置換炭化水素基、トリフロロメチル基のような 1 価の置換炭化水素基等が例示され、また上記 (I) 式における末端の R^1 としては、さらにアミノ基、アミド基、アクリル酸エステル基、メルカプタン基等が例示されるが、系の安定性、揮発性の維持等からメチル基が最も好ましい。

本発明の洗浄組成物は、大別して水系洗浄剤と水切り洗浄剤とに分類される。

水系洗浄剤として使用する際の低分子量ポリオルガノシロキサンとしては、浸透力と洗浄性の点から環状構造を有するオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンおよびこれらの混合物や、直鎖状構造を有するオクタメチルトリシロキサン、デカメチルテトラシロキサン等の使用が特に好ましい。なお、水系洗浄組成物のアルカリ性が強い領域では、ポリシロキサンの安定性の点から、上記（Ⅰ）式で示される直鎖状構造を有するものが好ましい。

また、水切り洗浄剤として使用する際の低分子量ポリオルガノシロキサンとしては、水置換性、浸透性等の点から、環状構造を有するものが好ましく、さらにオクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンおよびこれらの混合物が好適である。

次に、本発明の洗浄組成物を水系洗浄剤として使用する場合について説明する。

上記（Ⅰ）式および（Ⅱ）式で表される低分子量ポリオルガノシロキサンは、上述したように汚れに対して強力な浸透力を発揮するものの、これら単独では水に対して難溶性でかつ分散安定性が悪く、水中で相分離を起こす可能性があるため、



（式中、 R^2 はアルキル基またはフェニル基を、 A はポリオキシアルキレン基を示す。）

で表されるシロキシ単位を 1 分子中に少なくとも 1 個有するポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンを併用することによって、水に対する良好な分散安定性が得られ、上記低分子量ポリオルガノシロキサンの汚れに対する強力な浸透力を十分に発揮することが可能となる。またさらに、界面活性剤を併用することによっ

て、洗淨性能の向上が図れる。

すなわち本発明における水系洗淨剤の好ましい形態としては、上記（Ⅰ）式や（Ⅱ）式で表される低分子量ポリオルガノシロキサンと、上記（Ⅲ）式で表されるシロキシ単位を 1 分子中に少なくとも 1 個有するポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンと、界面活性剤と、水とを含有するものが挙げられる。

上記ポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンは、ケイ素原子に結合したポリオキシアルキレン基によって水に対して親和性を示し、安定な水系分散液もしくは水溶液を形成する成分であると共に、汚れとそれが被着している金属等の基地との界面に浸透して汚れを引剥がす作用も示し、さらに消泡作用も有している。

このようなポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンは、ヒドロシリル基を有するポリオルガノシロキサンと、末端に不飽和基を有するポリオキシアルキレン化合物とを、白金系触媒の存在下に付加反応させることによって得られる。

上記（Ⅲ）式中における A のポリオキシアルキレン基としては、
一般式： $-R^3-(O-R^4)_n-OR^5$ (IV)

（式中、 R^3 は炭素数 1～8 のアルキレン基、炭素数 4～11 の β -ヒドロキシプロピレンオキシアルキレン基およびポリメチレンオキシアルキレン基からなる群から選ばれた 2 価の基を、 R^4 は炭素数 2～4 のアルキレン基を、 R^5 は水素原子および 1 価の有機基から選ばれた末端基を示し、 n は正の整数を示す。）

で表される 1 価の基が例示される。

上記ポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンの主骨格を成すシロキサンは特に限定されるものではない。このシロキサンのケイ素原子に結合する有機基は、基本的にはメチル基であるが、本発明の効果を損わない範囲で、エチル基、プロピル基、ブチル基、フェニル基等の 1 価の炭化水素基や、トリフロロメチル基のような 1 価の置換炭化水素基を含有していてもよい。

1970年6月20日
補充

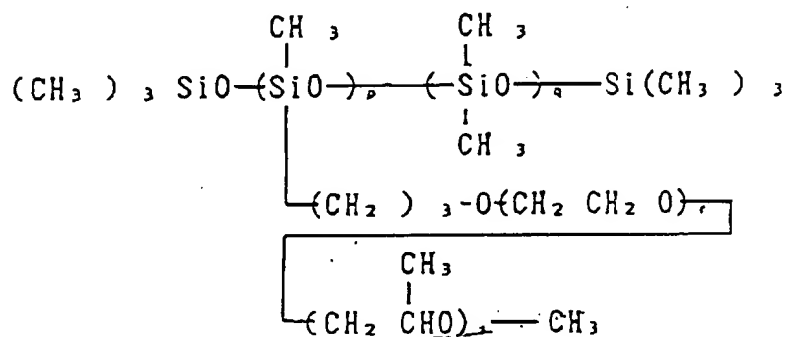
第79109038號特許申請案日又説明書修正頁

民國80年6月修正

また、分子量や上記ポリオキシアルキレン基 1個当りの分子量も特に限定されるものではなく、これらの値が大きいものであっても界面活性剤の併用等によって、十分に水溶もしくは安定に水分散させることが可能である。ただし、実用的にはポリオキシアルキレン基 1個当りの分子量が 100～5000程度のものが好ましい。また、ポリオキシアルキレン鎖においては、全ポリオキシアルキレン中オキシエチレン部分が40モル%以上であることが好ましい。

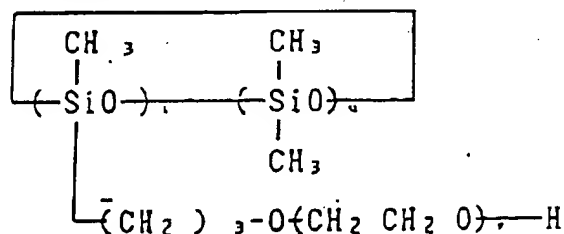
さらに、ポリオキシアルキレン基の量は特に限定されないが、該ポリオルガノシロキサン中のケイ素原子に結合した全有機基中の 5モル%以上であることが系の安定性からより好ましい。

このようなポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンとしては、



(式中、p、q、r およびs は正の整数を示す。)

のような鎖状ポリシロキサンや、



(式中、t、u およびv は正の整数を示す。)

のような環状ポリシロキサンが例示される。

また界面活性剤は、上記した低分子量ポリオルガノシロキサンやポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンによって引剥がされた汚れを溶解あるいは乳化し、かつ安定化させる成分である。

このような界面活性剤には、活性を発揮する化学構造により、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性系およびこれらの複合系に分類されるが、本発明においてはそれらのいずれをも使用することが可能である。ただし、上記ポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンとの組合せによる効果を考えた場合、アニオン系、ノニオン系、両性系のいずれかの界面活性剤の使用が好ましく、特にアニオン系／ノニオン系の組合せあるいは両性系／ノニオン系の組合せによる界面活性剤を使用することにより、これらによる洗浄性と上記した低分子量ポリオルガノシロキサンやポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンによる浸透性とに顕著な相乗効果が得られる。

これら界面活性剤のうち、本発明において好ましく用いられるものとしては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸塩、リン酸エステル等のアニオン系界面活性剤、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等のノニオン系界面活性剤、イミダゾリン誘導体等の両性界面活性剤、アルキルアミン塩、アルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤等が例示され、その他には単一物質で存在することは少ないが、天然物から抽出されるテルペン系化合物や高級脂肪酸エステル等が挙げられる。また、上述したような各種化合物の化学構造の一部をフッ素原子やケイ素原子で置き換えた合成化合物を用いることも可能である。

上述した4成分系の水系洗浄剤における組成比は、特に限定されるものではないが、界面活性剤をポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサン 100重量部に対して10～1000重量部の範囲で配合し、低分子量ポリオルガノシロキサンを上記界面活性剤とポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンとの合計量 100重量部に対して1000重量部以下で配合することが好ましい。界面活性剤の配合量が少なすぎると洗浄力が弱くなり、また多すぎると浸透性

が弱くなる。また、低分子量ポリオルガノシロキサン配合量が多すぎると系に分散しずらくなり、また水系組成物としての安定性が低下する。上記界面活性剤のより好ましい配合比としては、ポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサン 100重量部に対し30～700重量部であり、さらに好ましくは50～300重量部の範囲である。低分子量ポリオルガノシロキサンのより好ましい配合比は、
——重量部～——重量部の範囲である。また、上記4成分系の水系洗浄剤における水の配合量は、特に限定されるものではないが、洗浄剤の安定性の点からは全組成物中で40重量%以上とすることが好ましく、さらに好ましくは70～99.5重量%の範囲である。

ところで、上記(Ⅲ)式で表されるシロキシ単位を1分子中に少なくとも1個有するポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンは、それ自体も上述したように汚れとそれが被着している金属等の基地との界面に浸透し、汚れを引剥がす作用を有するため、上記ポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサン、界面活性剤および水の3成分系でも水系洗浄剤としての効果を発揮する。なお、この際の配合比は、上述した4成分系の水系洗浄剤に準じるものとする。

上記3成分系または4成分系の水系洗浄剤は、日本工業標準規格JISの繊維織物の試験方法で規定する浸透性評価キャンバス法で測定して得られる室温での数値が15以下、10以下、5以下となるように、その配合比を設計することが好ましい。また、これら水系洗浄剤の洗浄性能は液自体のpH値に依存するため、アルカリ域に調整することが好ましい。さらに好ましいpH値は8～14の範囲である。

上述したような3成分系または4成分系の水系洗浄剤は、上記ポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサン、界面活性剤および水、さらに必要に応じて上記(Ⅰ)式や(Ⅱ)式で表される低分子量ポリオルガノシロキサンを混合、攪拌することにより容易に得られる。混合にあたっては、公知の分散装置を用いることにより、

容易に水系洗浄剤を得ることができる。

また、上述したような水系洗浄剤には、適用される汚れ物質の性質、量、付着状態、洗浄条件等に応じて、通常の水溶性洗浄剤に添加されるpH調整剤、吸着剤、固形粒状物、合成ビルダ、防錆剤、帯電防止剤等を洗浄の助剤や洗浄後の付加価値向上剤等として配合してもよいし、使用用途によっては重要な位置付けを示す。

本発明による水系洗浄剤の使用対象物は、金属、セラミックス、プラスチック等であり、さらに具体的には金属部品、表面処理部品、電子部品、半導体部品、電気部品、精密機械部品、光学部品、ガラス部品、セラミックス部品等である。また、汎用的な洗浄プロセスの具体例としては、上述したような各種部品を対象に、超音波、機械的攪拌、吹付け等による洗浄の後、水洗（純水やイオン交換水が望ましい）、熱風乾燥等による水切り仕上げを行うことが一般的である。また、洗浄後の汚れを含む洗浄組成物の処理は、例えば汚れ物質をフィルタ等で分離した後、一般的な排水処理技術を適用することによって、容易に無公害化することが可能である。

上述した本発明による水系洗浄剤によれば、上記（Ⅰ）式や（Ⅱ）式で表される低分子鎖ポリオルガノシロキサンによる汚れと基底との界面に対する強力な浸透力と、界面活性剤による汚れに対する洗浄力とによって、従来から使用されているフロン系に匹敵する洗浄効果が得られ、ポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンを併用することによって、水系での良好な分散安定性が得られる。また、ポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサン、界面活性剤および水による3成分系としても、ポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンの汚れに対する浸透力によって、十分な洗浄効果が得られる。そして、水系であることから環境破壊や環境汚染の心配もない。このようなことから、本発明による水系洗浄剤は環境問題を抱えるフロン系等の有機溶剤系洗浄剤の有効な代替洗浄剤と言える。

次に、本発明の洗浄組成物を水切り洗浄剤として使用する場合には、
→ について説明する。

ここで、水切り洗浄剤とは、上記した低分子量ポリオルガノシロキサンによって置換が可能な代表的な液体である水を例として命名したものであって、本発明の洗浄組成物は他の液体を置換・洗浄する際の液切り洗浄剤としても用いることができる。その対象となる液体としては、上記低分子量ポリオルガノシロキサンに対して不溶性もしくは難溶性で、かつ表面張力が低分子量ポリオルガノシロキサンより大きいものであればよい。また、洗浄対象となる水としては、水を分散媒として使用している各種の液体、例えばアルコールとの混合液や各種物質が溶解しているような液体を含むものとする。

上記（Ⅰ）式および（Ⅱ）式で表される低分子量ポリオルガノシロキサンは、前述したように、これら単独で水との良好な置換性を示すものであり、60℃以下の温風で揮散、乾燥を容易に行うことを可能にするものである。

このような水切り洗浄剤としては、上記低分子量ポリオルガノシロキサンから実質的になるものであっても、その効果を十分に得ることが可能であるが、上記低分子量ポリオルガノシロキサンに界面活性剤および／または親水性溶剤を配合した組成物とすることにより、さらに優れた洗浄性、水切り性等を付与することができる。

上記した界面活性剤は、特に水切り性の向上および洗浄性の向上に寄与するものであり、本発明において好ましく用いられる界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルエーテルスルホン酸塩、リン酸エステル等のアニオン系界面活性剤、多価アルコール脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレン脂肪酸エステル、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル等のノニオン系界面活性剤、イミダゾリン誘導体等の両性界面活性剤、アルキルアミン塩、アルキル第4級アンモニウム塩等のカチオン系界面活性剤等が例示され、その他には単一物質で存在することは少ないが、天然物から抽出されるテ

ルベン系化合物や高級脂肪酸エステル等が挙げられる。また、上述したような各種化合物の化学構造の一部をフッ素原子やケイ素原子で置き換えた合成化合物を用いることも可能である。また特に、低分子量ポリオルガノシロキサンとの組合せによる水切り洗浄剤としての効果を考えた場合、ノニオン系の界面活性剤の使用が好ましい。

界面活性剤の組成比は、特に限定されるものではないが、低分子量ポリオルガノシロキサン 100重量部に対して20重量部以下、さらに 3重量部以下であることが好ましい。

また、上記した親水性溶剤としては、低分子量ポリオルガノシロキサンに対して相溶性を有するものが用いられ、特に引火点が40℃以上のものが実用上好適である。この親水性溶剤も水置換性の向上に寄与するものである。

このような親水性溶剤としては、エテレングリコールモノメチルエーテル、エテレングリコールモノエチルエーテル、エテレングリコールモノプロピルエーテル、エテレングリコールモノブチルエーテル、エテレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ジエテレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコールとその誘導体等が例示され、低分子量ポリオルガノシロキサンとの相溶性、人

体への安全性等の点からジエテレングリコールモノブチルエーテルが特に好ましい。これら化合物は、低分子量ポリオルガノシロキサンとの共存下で揮発性が向上するために、この配合品のみでの水置換、乾燥も可能である。

親水性溶剤の組成比は、特に限定されるものではないが、低分子量ポリオルガノシロキサン 100重量部に対して 100重量部以下、さらに50重量部以下であることが好ましい。

また、上述した水切り洗浄剤の使用対象物は、金属、セラミックス、プラスチック等であり、さらに具体的には金属部品、表面処理部品、電子部品、半導体部品、電気部品、精密機械部品、光学部品、ガラス部品、セラミックス部品等である。また、上記水切り洗浄剤を用いた汎用的な洗浄プロセスの具体例としては、上述したような対象物を本発明による水切り洗浄剤中に浸漬するか、あるいは対象物に本発明の水切り洗浄剤を吹付けて水置換を行った後、温風等による乾燥を行うのが一般的である。また、上記浸漬や吹付け時に超音波、機械的攪拌等を併用することも可能である。

上述した本発明による水切り洗浄剤は、強力な水切り性を有することから、従来から使用されているフロン系等に匹敵する洗浄・水置換効果が得られ、また浸蝕性が極めて低く、各種基材に対してより安定な洗浄を行うことが可能となる。また、その構成成分中に塩素や臭素のようなハロゲン元素を基本的に含まないため、フロン系等の有機溶剤系水切り洗浄剤のように環境破壊や環境汚染を及ぼす恐れがほとんどない。このようなことから、本発明による水切り洗浄剤は、環境問題を抱えるフロン系等の有機溶剤系洗浄剤の有効な代替水切り洗浄剤と言える。

図面の簡単な説明

第1図は本発明による水切り洗浄剤を使用した洗浄装置の一構成例を示す図である。

比となるように所定量秤量し、実施例 1 と同様にして水系洗浄組成物 P2 を得た。

実施例 3 ～ 5

(A1) および (A2) のポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサン、界面活性剤として前述した (B1)、(B2) および (B3) としてスルホコハク酸ジオクチルナトリウム、さらに低分子ポリオルガノシロキサンとしてオクタメチルテトラシロキサン (D1) およびオクタメチルトリシロキサン (D2) と、水とをそれぞれ選択して用い、第 1 表に示す組成比の水系洗浄組成物 P3 ～ P5 を実施例 1 と同様にしてそれぞれ作製した。

比較例 1 ～ 3

ポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンを使用しない以外は上記各実施例と同様にして、第 1 表にその組成比を示す 3 種類の水系洗浄組成物を作製した。

これら実施例 1 ～ 5 および比較例 1 ～ 3 の各水系洗浄組成物の洗浄剤としての諸特性を下記に示す方法にしたがってそれぞれ評価した。その結果を併せて第 1 表に示す。

① 浸透性評価試験

カンバス法/JIS法に準拠し測定。数値が小さい程浸透性が高く、細部への洗浄に有利であることを示す。

② 洗浄力評価試験

スピンドル油を銅板上に塗布し、135℃で48時間焼付けして試験片を作製する。この試験片の焼付けられた油脂の洗浄（超音波洗浄）に要した時間を測定する。数値が小さい程洗浄力が強いことを示す。

③ 安定性試験

各洗浄剤を容積 200ml の透明なガラスビンに入れて密封し、50℃で 6 時間加熱後 25℃に徐冷し、外観を観察した。

第 1 表

			実 施 例					比 較 例		
			1	2	3	4	5	1	2	3
組成 比重 %	ポリオキシアルキレン	A1	5	0.5	1.0	—	10	—	—	—
		A2	5	—	—	1.0	—	—	—	—
	界面活性剤	B1	4	0.8	0.3	0.3	4	1.2	0.8	0.8
		B2	4	0.7	0.4	0.5	—	0.8	0.7	0.7
		B3	—	—	—	—	0.5	—	0.5	—
	水		82	98	98	98	82	98	98	98
	低分子量	D1	—	—	—	0.2	3.5	—	—	0.5
		D2	—	—	0.3	—	—	—	—	—
	ポリオルガノシロキサン		—	—	—	—	—	—	—	—
			—	—	—	—	—	—	—	—
評価 結果	浸透性 (カンバス法)、秒		7	8	4	3	2	25	22	18
	洗浄力、分		14	14	12	11	7	22	23	17
	安定性		安定	安定	安定	安定	安定	安定	安定	分離

第1表に示した評価結果から明らかなように、本発明による水系洗浄剤は、いずれも洗浄力および浸透力共に優れ、従来、フロン系等の溶剤系洗浄剤を用いていた用途に充分に使用しうることが分る。また、安定性にも優れていることから実用性も高い。これに対して比較例による水系洗浄剤は、いずれも洗浄力および浸透力共に満足のいくものではなかった。

次に、本発明による水系洗浄剤を用いた具体的な対象物の洗浄例について説明する。

実施例6

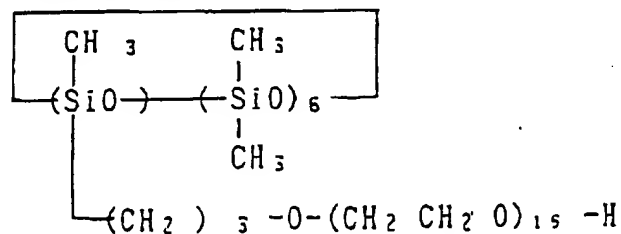
液晶デバイスの製造工程では、液晶セルを高真空にして液晶材料をデバイスに封入することが行われる。この際、排気性能が大きな拡散真空ポンプで排気処理を行うが、拡散オイルが徐々にミストとして真空系に入るため、時々ポンプを洗浄してオイルを除去するメンテナンスが必要である。

この実施例は、従来用いられていたトリエタン洗浄剤に代えて、本発明の水系洗浄剤を適用した具体例である。

すなわち、拡散オイルとしてシリコン油F-4（信越化学（株）製）オイルが付着しているステンレスSUS304なうびにそれにNiメッキを施した材質からなるポンプ部品を被洗浄物とした。

使用した水系洗浄剤の配合は以下に示す通りである。

イオン交換水80重量%を常温で十分攪拌している中に、下記の化学構造式を有するポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンを6重量%徐々に添加し、無色透明な均質溶液とした。



一方、界面活性剤として、特殊ノニオン型アデカノールB-4001（旭電化（株）製）8重量%と、硫酸エステルブルロニック構造の

アニオン型TWA-2023（一万社油脂（株）製） 6重量%とを混合したものを、上記水／シロキサン溶液に加えた。

このようにして得た水系洗浄剤を任意の割合でイオン交換水で希釈し、上記シリコーン油F-4の洗浄を試みた結果、10倍量の水希釈では常温、1分間攪拌浸漬、30倍希釈では40℃、1分間揺動浸漬、もしくは20℃、1分間超音波洗浄、50倍希釈では50℃、1分間超音波洗浄で、それぞれ十分に洗浄除去することができた。

また、本発明との比較として、上記洗浄組成物のうちポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンを含まない、上記界面活性剤のみの組成系を用いて同様に洗浄を行ったところ、超音波を併用しても10倍量希釈では、常温で10分間以上浸漬してもシリコーン油は十分に洗浄しきれずに残ってしまった。また、この濃度で同一条件では、65℃以上で5分間以上を要した。

この結果から、本発明によるポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンを含む洗浄剤の抜群の洗浄効果が示された。

実施例7

本発明によるポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンおよび低分子量ポリオルガノシロキサンは、市販の水溶性洗浄剤の洗浄効果を飛躍的に高めることにも寄与する。

機械部品や金属部品の洗浄用としてよく用いられている、界面活性剤を含む低発泡性、防錆性洗浄剤ケミクリーンMS-109水溶液（三洋化成工業（株）製）65重量%に、実施例1で使用した上記（V）式で示したポリオキシアルキレン変性シリコーン（A1）3重量%および環状ヘキサメチルシクロトリシロキサン5重量%、イオン交換水17重量%を混合し、新規な洗浄組成物を調整した。

これをイオン交換水で20倍に希釈して、下記に示す方法によって洗浄性を評価した。その結果を第2表に示す。なお、比較例としてケミクリーンMS-109市販洗浄剤の20倍水希釈したものについても併記した。

試験方法

(1) 洗浄テストー1

脱脂したアルミニウム板 (AC-4A) に下記の汚染物質を浸漬塗布後風乾し、各洗浄液 (20倍希釈液) に搅拌下 (400rpm) 15秒～1分間浸漬する。次に、水に浸漬後風乾し、粘着テープにて汚染物質を転写して白紙に貼り、色度計にて反射率を測定して洗浄率を求める。

汚染物質

スピンドル油	78%
脂肪酸エステル	15%
塩素化パラフィン	5%
カーボンブラック	2%

$$\text{洗浄率 (\%)} = (R_v - R_s) / (R_o - R_s)$$

R_o : 原白紙の反射率

R_s : 標準汚染板の反射率

R_v : 洗浄後の汚染板の反射率

(2) 洗浄テストー2

上記洗浄テストー1と同様にして汚染物質を水溶性切削油 (エマルジョン系) にカーボンブラック 2%を加えて行う。洗浄率は上記と同様にして算出する。

第 2 表

	浸漬時間 (秒)	洗浄率 (%)	
		本発明	MS-109
洗浄テスト ー 1	15	72.4	59.0
	30	86.5	65.2
	60	100.0	67.8
洗浄テスト ー 2	15	81.7	58.0
	30	93.8	71.0

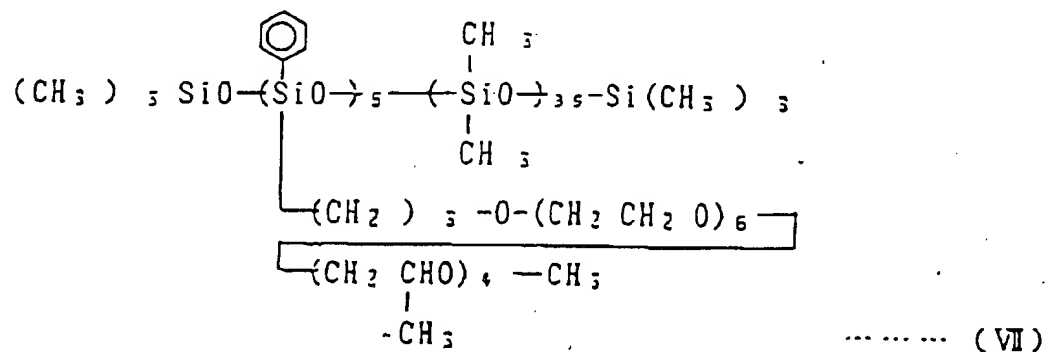
同様の試験を市販水系洗浄剤である超効力洗浄液EP-680（イーピージャパン（株）製）、エマルジョン型脱脂洗浄剤バンライズD-20（常盤化学工業（株）製）、強力特殊洗浄液ヒカリエース（昭光通商（株））についても行った結果、本発明によるポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンならびに低分子量ポリオルガノシロキサンの併用により格段の洗浄性が得られた。

実施例8

本発明による水系洗浄剤は、プリント基板への部品実装（配線）に使用するフラックスの洗浄にも顕著な効果を示す。フラックスはロジン系と水溶系に大別されるが、特にロジン系の洗浄が難しいとされているので、この具体的な実施例について示す。

部品をプリント基板にハンダメッキする前処理工程として、WW系ロジンエステルを付けた後、230～250℃のハンダ浴を通して配線を完了した。これを下記の水系洗浄剤を用いて、35℃、45秒間シャワーリンスすることにより、完全にフラックスが除去されることを確認した。

ここで用いた水系洗浄組成物は、下記の（Ⅶ）式で示されるポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサン 2重量%、両性界面活性剤センカノールFM（日本染化（株）製） 3重量%およびナトリウム・N-ココイルメチルタウリン系ノニオン界面活性剤ニッコールCMT-30（日本サーファクタント（株）製） 5重量%を、イオン交換水で 100重量%にしたものである。



この組成物をイオン交換水で10倍量に希釈して用いたところ、

MIL-F-14256C規格（米国）をクリアする加速時効テスト、表面絶縁抵抗テスト、イオン残渣テスト等を満足する結果が得られた。

次に、本発明の洗浄組成物を水切り洗浄剤に適用した実施例について説明する。

実施例 9 ～ 17

低分子量ポリオルガノシロキサンとして、オクタメチルトリシロキサン(E1)、オクタメチルトetraシロキサン(E2)およびデカメチルペンタシロキサン(E3)を用意し、また界面活性剤として、ポリオキシエチレンオレイルエーテル(F1)(P.O.E=6mol)およびポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル(F2)(P.O.E=10mol)を、親水性溶剤として、ジエテングリコールモノブチルエーテル(G1)を用意した。

そして、これら各成分を選択的に用いて、第3表に示す組成比にしたがってそれぞれ水切り洗浄剤を調整した。

比較例 4 ～ 8

従来の水切り洗浄剤として、フロン113、塩化メチレン、イソプロピルアルコールおよびエタノールを用意し、第3表にその組成比を示す5種類の水切り洗浄剤を調整した。

これら実施例 9 ～ 17 および比較例 4 ～ 8 の各水切り洗浄剤の諸特性を下記に示す方法にしたがってそれぞれ評価した。その結果を併せて第3表に示す。

① 水切り性

各種基材（ステンレス板、セラミックス、ポリカーボネート、Niメッキ鋼板）を水洗した後、各水切り洗浄剤中に浸漬した。実施例 13 ～ 15 の水切り洗浄剤については、さらにそれぞれ使用した低分子量ポリオルガノシロキサンですすぎを行った。その後、50℃でオープン乾燥を行った。そして、乾燥後のウォーターマーク（水垢によるしみ）を目視および走査型電子顕微鏡により観察し、以下の基準にしたがって評価した。

××：水切り工程で基材が浸蝕され、評価に至らなかった場合。

×：目視でウォーターマークが観察された場合。

○：目視でウォーターマークが観察されなかった場合。

◎：走査型電子顕微鏡により $50\mu\text{m}$ 以上のウォーターマークが観察されなかった場合。

② 連続水切り性

ステンレス板を基材として、50回の水切り性テストを行った後の外観を上記①と同様に評価した。

③ 乾燥性

ステンレス板を各洗浄剤に浸漬後、 50°C でオープン乾燥し、5分毎に指触にて乾燥しているかどうかを試み、その時間を5分単位で記録した。

(以下余白)

第 3 表

			実 施 例										比 較 例				
			9	10	11	12	13	14	15	16	17	4	5	6	7	8	
組 成 比 重 部 分	低分子量ポリオルガノ シロキサン	E1	100	-	-	50	100	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		E2	-	100	50	50	-	100	100	100	-	50	-	-	-	-	
		E3	-	-	50	-	-	-	-	-	100	-	-	-	-	-	
	界面活性剤	F1	-	-	-	-	0.3	0.3	-	-	-	-	-	-	-	-	
		F2	-	-	-	-	-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	
	親水性溶剤	G1	-	-	-	-	-	-	-	10	20	-	-	-	-	-	
	塩化メチレン		-	-	-	-	-	-	-	-	-	50	100	-	-	-	
	フロン113		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	96	-	
	エタノール		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	4	-	
	イソプロピルアルコール		-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100	
水 切 り 性	ステンレス		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	◎	
	セラミックス		○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	×	○	◎	◎	
	ポリカーボネート		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	XX	XX	◎	◎	XX*	
	Niメッキ銅板		◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	XX	XX	◎	◎	◎	
連続水切り性				◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	◎	×
乾燥性、50℃オープン（分）				10	5	10	10	10	5	5	10	15	5	5	<5	<5	<5

*：ソルベントクラック発生。

第3表に示した評価結果から明らかなように、本発明による水切り洗浄剤は、いずれも水切り性に優れ、従来、フロン系等の有機溶剤系洗浄剤を用いていた用途に充分に使用しうることが分る。

また、比較例4および5の塩化メチレン、イソプロピルアルコールを用いた水切り洗浄剤は、金属膜やプラスチックに対する発錆性や浸蝕性を有していた。これに対して、本発明による水切り洗浄剤はいずれも金属膜やプラスチックに対して安定で、しかも表面粗度の大きいセラミックスに対しても十分な水切り性を有し、金属部品、メッキ部品、電子部品、半導体部品、プラスチック部品、セラミックス部品等に対して十分な信頼性をもって使用し得ることが分る。なお、イソプロピルアルコールは水が相溶してしまい、これにより基材への水の再付着が発生した。

さらに、界面活性剤や親水性溶剤を配合することによって、さらに水切り性が向上し、工業用用途に有効であることが分る。

次に、本発明による水切り洗浄剤を使用した洗浄装置の一例について、第1図を参照して説明する。

第1図に示す洗浄装置は、大別して洗浄・水置換工程Aと清浄化・水切り工程Bとから構成されている。

第1の工程となる洗浄・水置換工程Aには、沈降分離機能とオーバーフロー分離機能とを併せ持つ第1の洗浄槽1および第2の洗浄槽2と液切り槽3とが設けられている。上記第1の洗浄槽1および第2の洗浄槽2間には、ドレン配管2aとオーバーフロー管2bとにより連結されている。これら第1の洗浄槽1および第2の洗浄槽には、必要に応じて超音波、揺動、機械的攪拌、洗浄剤加温、ブラッシング等が併用される。

上記第1および第2の洗浄槽1、2には、本発明による水切り洗浄剤のうち、低分子置ポリオルガノシロキサンに界面活性剤を添加した洗浄剤D1がそれぞれ収容されている。この界面活性剤を含む洗浄剤D1は、その比重を水より小さく、かつ油脂系の汚れより大

きく設定することができる。したがって、被洗浄物 X により持ち込まれた水 Y は、第 1 および第 2 の洗浄槽 1、2 に収容された界面活性剤を含む洗浄剤 D 1 の下方にそれぞれ沈降分離される。また、被洗浄物 X に油脂系の汚れ Z が付着している場合には、油脂系の汚れ Z は第 1 および第 2 の洗浄槽 1、2 に収容された界面活性剤を含む洗浄剤 D 1 の上方にそれぞれ浮上分離される。

第 2 の洗浄槽 2 で沈降分離された水 Y は、ドレン配管 2 a によって間欠的に第 1 の洗浄槽 1 側に排出される。また、第 1 の洗浄槽 1 で沈降分離された水 Y は、ドレン配管 4 によって間欠的に後述する洗浄剤再生機構 C へと排出される。また、液切り槽 3 に設けられたドレン配管 3 a も、洗浄剤再生機構 C と接続されている。

また、第 1 の洗浄槽 1 および第 2 の洗浄槽 2 で浮上分離された油脂系の汚れ Z は、順次オーバーフローし、第 1 の洗浄槽 1 に設けられたオーバーフロー管 5 から系外に排出される。

第 1 の洗浄槽 1 および第 2 の洗浄槽 2 内に収容された界面活性剤を含む洗浄剤 D 1 は、常時フィルタ 6 を介して循環されており、このフィルタ 6 によって洗浄剤 D 1 中の固体物、水粒子、未溶解物質等が除去される。

また、第 2 の工程となる清浄化・水切り工程 B には、第 3 の洗浄槽 7 とシャワーリンス槽 8 とが設けられている。シャワーリンス槽 8 の下方には、バッファタンク 9 が設けられており、このバッファタンク 9 および第 3 の洗浄槽 7 間は、ドレン配管 9 a とオーバーフロー管 9 b とにより連結されている。この第 3 の洗浄槽 7 にも、必要に応じて超音波、揺動、機械的攪拌、洗浄剤加温、ブラッシング等が併用される。

上記第 3 の洗浄槽 7 には、上記第 1 の工程 A で使用した低分子重ポリオルガノシロキサンと同一のシリコン組成物のみの洗浄剤 D 2 が収容されている。この洗浄剤 D 2 は、その比重を水より小さく、かつ油脂系の汚れより大きく設定することができる。したがって、

第 1 の工程 A における洗浄槽と同様に、水 Y は洗浄剤 D 2 の下方に沈降分離され、また油脂系の汚れ Z は洗浄剤 D 2 の上方に浮上分離される。

第 3 の洗浄槽 7 で沈降分離された水 Y は、ドレン配管 10 によって間欠的に洗浄剤再生機構 C へと排出される。また、第 3 の洗浄槽 7 で浮上分離された油脂系の汚れ Z は、オーバーフロー管 11 から系外に排出される。

また、第 3 の洗浄槽 7 内に収容された洗浄剤 D 2 は、常時フィルタ 12 を介して循環されており、このフィルタ 12 によって洗浄剤 D 2 中の固体物、水粒子、未溶解物質等が除去される。

そして、被洗浄物 X は第 1 の工程 A から第 2 の工程 B へと順次送られて、洗浄および水切りが施された後、図示を省略した温風乾燥器により乾燥処理が施されて洗浄工程が終了する。

上記洗浄装置における洗浄剤の回収・再使用については、以下の通りである。

上述したように、第 1、第 2、第 3 の洗浄槽 1、2、7 および液切り槽 3 に設けられた各ドレン配管 4、3 a、10 は、洗浄剤再生機構 C に接続されている。各洗浄槽に収容された洗浄剤 D 1 または D 2 は、フィルタ 6、12 によって常時浄化されているが、洗浄剤の汚れがひどくなった際には、各ドレン配管 4、10 によって洗浄剤再生機構 C に送水ポンプ 13 によって送られて分溜精製される。また、液切り槽 3 に溜まった洗浄剤 D 1 も間欠的に洗浄剤再生機構 C に送られる。

洗浄剤再生機構 C では、まず濾過器 14 により液体と固体との分離が行われ、固体分は廃棄され、液体のみ蒸留器 15 へ送られる。この蒸留器 15 では洗浄剤中の各成分、水、油脂系汚れ等の沸点の差を利用して分離が行われる。なお、蒸留器 15 にて残留した水分等は、デカンタ 16 によってさらに分離される。

ここで、上記洗浄装置において使用している洗浄剤において、洗

洗浄剤D 1は低分子量ポリオルガノシロキサンのみで、洗浄剤D 2に界面活性剤を添加したものであるため、洗浄剤D 1および洗浄剤D 2それぞれから低分子量ポリオルガノシロキサン、すなわち洗浄剤D 2を分離抽出することができ、洗浄剤D 2が再生される。また、この再生された洗浄剤D 2以外の成分、すなわち界面活性剤や水分等は廃棄される。

この再生された洗浄剤D 2は、配管17によりシャワーリンス槽8、第3の洗浄槽7、もしくは第2の洗浄槽2に洗浄剤D 1を供給する配合器18へと送られる。

シャワーリンス槽8では、上記再生洗浄剤D 2もしくは洗浄剤供給配管19から送られてきた新規な洗浄剤D 2によって、不純物を含まない洗浄剤D 2のみでシャワー洗浄が行われる。

また、配合器18では、再生もしくは新規の洗浄剤D 2と、界面活性剤供給配管20から送られてきた新規な界面活性剤とが混合され、新たに洗浄剤D 1が調合される。この洗浄剤D 1は、必要に応じて第2の洗浄槽2に供給される。

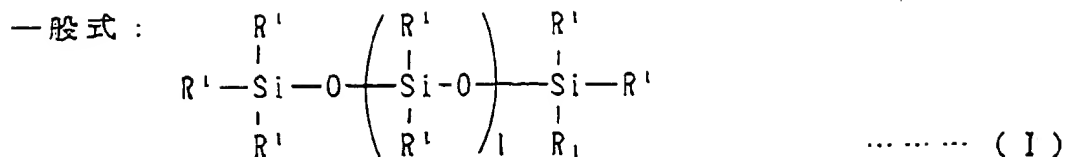
以上説明したような構成を有する洗浄装置を用いることにより、本発明による水切り洗浄剤を効率よく、かつ有効に使用することができると共に、本発明による水切り洗浄剤の特性を十分に発揮することが可能となる。

産業上の利用可能性

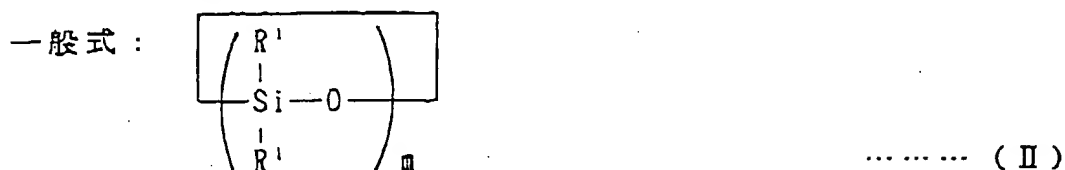
以上説明したように、本発明の洗浄組成物は、水系洗浄剤として使用すれば、従来から使用されているフロン系に匹敵する洗浄効果と、環境破壊や環境汚染のない水系としての良好な安定性が得られることから、環境問題を抱えるフロン系等の有機溶剤系洗浄剤の代替洗浄剤として有用である。また、水切り洗浄剤として使用すれば、強力な水切り性を有し、かつ環境破壊や環境汚染の心配もないことから、環境問題を抱えるフロン系等の有機溶剤系水切り洗浄剤

の代替水切り洗淨剤として有用である。

要 約 書

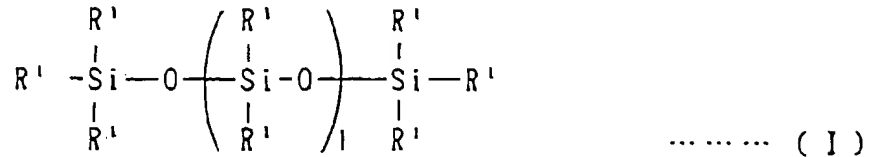


(式中、 R^1 は同一または相異なる置換または非置換の 1 価の有機基、 l は 0～5 の整数を示す) で表される直鎖状ポリオルガノシロキサンおよび



(式中、 R^1 は同一または相異なる置換または非置換の 1 価の有機基、 m は 3～7 の整数を示す) で表される環状ポリオルガノシロキサンから選ばれた少なくとも 1 種の低分子量ポリオルガノシロキサンを含有する洗浄組成物である。水系洗浄剤として使用する際には、さらにポリオキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサン、界面活性剤および水を配合する。これらにより、環境破壊や環境汚染のない水系としての良好な分散安定性とフロン系に匹敵する洗浄効果とが得られる。また、水切り洗浄剤として使用する際には、上記低分子量ポリオルガノシロキサン単独、もしくはこれに界面活性剤および／または親水性溶剤を配合する。これらにより、フロン系等に匹敵する洗浄・水置換性と、環境に対する安全性とが得られる。

1. 一般式：



(式中、 R^1 は炭素数 1 から 4 のアルキル基およびフェニル基、1 は 0 ~ 5 の整数を示す)

で表される直鎖状ポリジオルガノシロキサン

および

一般式：



(式中、 R^1 は炭素数 1 から 4 のアルキル基およびフェニル基、 m は 3 ~ 7 の整数を示す)

で表される環状ポリジオルガノシロキサンから選ばれた少なくとも 1 種の低分子量ポリオルガノシロキサンを含有することを特徴とする洗浄組成物。

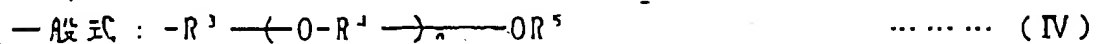
2. 請求の範囲 1 記載の洗浄組成物において、

さらに

一般式：



(式中、 R^2 はアルキル基またはフェニル基を、 A は



(式中、 R^3 は炭素数 1 ~ 8 のアルキレン基、炭素数 4 ~ 11 の β -ヒドロキシプロピレンオキシアルキレン基およびポリメチレンオキシアルキレン基からなる群から選ばれた 2 価の基を、 R^4 は炭素数 2 ~ 4 のアルキレン基を、 R^5 は水素原子および 1 価の有機基から選ばれた末端基を示し、 n は正の整数を示す)

ポリオキシアルキレン基を示す、)

で表されるシロキシ単位を 1 分子中に少なくとも 1 個有するポリ
オキシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンと、

界面活性剤と、

水と

を含有することを特徴とする洗浄組成物。

3. 請求の範囲 2 記載の洗浄組成物において、

前記界面活性剤は、前記ポリオキシアルキレン基含有ポリオルガ
ノシロキサン 100 重量部に対して 10~1000 重量部の範囲で配合され、
前記低分子量ポリオルガノシロキサンは、前記界面活性剤とポリオ
キシアルキレン基含有ポリオルガノシロキサンとの合計量 100 重量
部に対して 1000 重量部以下の範囲で配合され、かつ前記水を全組成
物中で 40 重量%以上含有することを特徴とする洗浄組成物。

4. 請求の範囲 1 記載の洗浄組成物において、

前記低分子量ポリオルガノシロキサンから実質的になることを特
徴とする洗浄組成物。

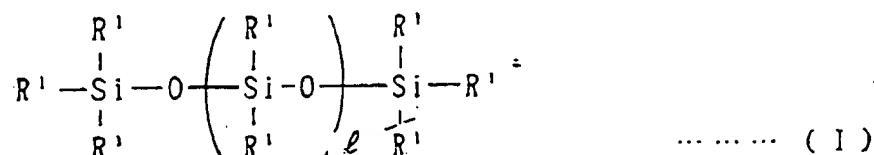
5. 請求の範囲 4 記載の洗浄組成物において、

さらに、界面活性剤および／または親水性溶剤を含有することを
特徴とする洗浄組成物。

6. 請求の範囲 1、請求の範囲 2 または請求の範囲 4 記載の洗浄組
成物において、

金属、セラミックスおよびプラスチックから選ばれた少なくとも
1 種を洗浄対象物とすることを特徴とする洗浄組成物。

7. 一般式：

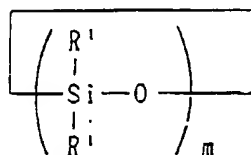


(式中、 R^1 は炭素数 1 から 4 のアルキル基およびフェニル基、 1 は 0 ～ 5 の整数を示す)

で表される直鎖状ポリオルガノシロキサン

および

一般式：



..... (II)

(式中、 R^1 は炭素数 1 から 4 のアルキル基およびフェニル基、 m は 3 ～ 7 の整数を示す)

で表される環状ポリオルガノシロキサンから選ばれた少なくとも 1 種の低分子量ポリオルガノシロキサンから実質的になることを特徴とする水切り洗浄剤。

8. 請求の範囲 7 記載の水切り洗浄剤において、

前記低分子量ポリオルガノシロキサンに、さらに界面活性剤および/または親水性溶剤を配合したことを特徴とする水切り洗浄剤。

9. 請求の範囲 8 記載の水切り洗浄剤において、

前記親水性溶剤の引火点が 40℃ 以上であることを特徴とする水切り洗浄剤。

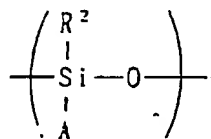
10. 請求の範囲 7 または請求の範囲 8 記載の水切り洗浄剤において、

前記低分子量ポリオルガノシロキサンは、環状ポリオルガノシロキサンであることを特徴とする水切り洗浄剤。

11. 請求の範囲 10 記載の水切り洗浄剤において、

前記環状ポリオルガノシロキサンは、オクタメチルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンまたはこれらの混合物であることを特徴とする水切り洗浄剤。

12. 一般式：



..... (III)